

PAT-NO: JP401214748A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01214748 A

TITLE: METHOD AND APPARATUS FOR FLUORESCENT
X-RAY ANALYSIS FOR MINUTE AMOUNT OF SAMPLE LIQUID

PUBN-DATE: August 29, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YAMANO, TOYOJI
KIKUCHI, NAOYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON I T S KK

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63039563

APPL-DATE: February 24, 1988

INT-CL (IPC): G01N023/223

US-CL-CURRENT: 378/45

ABSTRACT:

PURPOSE: To make it possible to analyze even a minute amount of liquid, by obtaining a constant that indicates the overlapping rate of a scattering rays on fluorescent X-rays beforehand, and correcting the intensity of the fluorescent X-rays with the intensity of the scattering rays obtained by multiplying the measured value by said constant.

CONSTITUTION: A Mylar film as a window material 9 is attached to the bottom

surface of a main body 8 of a container comprising an aluminum cylinder. Heavy fuel oil is contained in the container 1. The container is mounted on an analysis window 11. X-rays 2 are projected from the lower surface side. Fluorescent X-rays 3 from a sample is detected with a detector 4. The first approximate value of the content of sulfur is obtained from the intensity of the X-rays. The value is multiplied by a constant representing the overlapping rate of scattering rays with respect to the fluorescent X-rays that is obtained beforehand. Correcting operation is repeated in an operating circuit 5 until the difference between the result and the previous content becomes a value within a specified % by a sequential correcting method. In this way, even a minute amount of liquid can be analyzed.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-214748

⑤Int. Cl. ⁴

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成1年(1989)8月29日

G 01 N 23/223

7807-2G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑤4発明の名称 微量試料液用蛍光X線分析方法および装置

②特 願 昭63-39563.

②出 願 昭63(1988)2月24日

⑦発 明 者 山 野 豊 次 千葉県我孫子市緑2丁目10-3

⑦発明者 菊地 直之 東京都世田谷区代田2丁目24-14

⑦出願人 日本アイ. ティー. エス株式会社 東京都千代田区永田町 2-10-2

⑦④代 理 人 弁理士 佐藤 文男 外2名

明 細 啓

1. 発明の名称

微量試料液用蛍光 X 線分析方法および装置

2. 特許請求の範囲

1) 液体試料の蛍光 X 線分析方法において、予め
 蛍光 X 線に対する散乱線の重なり率を示す定数
 を求めておき、蛍光 X 線と散乱線の強度を独立に
 測定し、上記定数を乗じた散乱線強度によつて蛍
 光 X 線強度を補正することを特徴とする微量試料
 適用蛍光 X 線分析方法

2) 特許請求の範囲第1項記載の方法において、散乱線強度が検出すべき物質の含有量の関数である場合に、得られた蛍光X線強度から近似的な含有量を求め、逐次補正法によって蛍光X線強度を補正することを特徴とする微量試料液用蛍光X線分析方法。

3) 試料容器は、円筒形の容器本体の底面に窓材として薄い高分子膜を固着し、上記容器円筒の直径よりも僅かに小さい直径の支持突起を有する分析窓に載置されることを特徴とする微量試料液用

螢光 X 線分析裝置

4) 円筒形の容器本体の底面に窓材として薄い高分子膜を液密に固着したことを特徴とする微量試料液用蛍光 X 線分析装置用試料容器

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、微量な試料液を蛍光 X 線分析で分析するための方法と装置、特にその場合に、散乱線の影響から生じる誤差を少なくするためのものに関する。

(從來技術)

従来、第1図に示すように、容器1に入れた微量の液を試料とし、容器下面からX線2を照射し、試料から発する蛍光X線3の波長、強度を測定することにより、試料液に含有される物質を定量的に分析する蛍光X線分析法が知られている。

この方法による測定においては、容器底面からのごく薄い液層範囲からの蛍光X線を測定していることが知られている。例えば重油中の硫黄分析の例では底面近傍の約0.4 mm以下の液層のみが

測定に参与している。したがって、本来なら微量の試料液であっても、試料容器に入れた際にそれ以上の液の厚さがあれば分析は可能なはずである。

この方法においては、X線が照射される容器底面は、液体を入れた状態で平面であることが必要である。このため、従来の試料液容器の構造は、第6図に示すように、容器本体4と窓抑え枠5との間にケブラー等の高分子膜6をOリング7を介してねじ構造などで圧力を加えて緊締し、高分子膜6に張力を与えると共に液漏れを防ぐものであった。

(この発明が解決しようとする問題点)

このような組み立てる作業は専ら手作業によって行われるので、容器が小さ過ぎれば上記の緊締作業が困難となり、作業性も悪くなるので、容器は或る程度の大きさが必要となり、その上、Oリングによる密閉部分まではねじ部から試料がはみ出して行くことを阻止することはできない。このため、実際には必要量以上の試料が要求されることとなる。

合もある。この試料の厚みが十分であれば、その必要深さ以上の厚みとなる試料の量は、それ以上に増加したとしてもこれらのX線の強度とは無関係である。しかし、厚みが不足する場合は、試料の量の変化に応じてその散乱線強度も変化し、検出されるX線強度が変化することになる。

このため、安定した測定を可能にするよう、散乱線強度が飽和する試料量が用いられる場合が多い。これらの原因によって実際には、必ず上記の必要量の数倍もの試料液を測定容器に充填せざるを得ないのが実情であった。例えば、試料容器の径を30mmとすれば、必要な試料液の量は0.29mlに過ぎないのに対して、従来、分析に必要な試料の液量は5~20mlとされている。

(問題を解決するための手段)

この発明においては、散乱線の重なり率は装置の性能で決まり、実験によって事前に求めておくことができることを利用し、その散乱線の重なり率を示す定数を予め求めておき、蛍光X線と散乱線の強度を独立に測定し、上記定数を乗じた

さらに、一般的には、蛍光X線分析は目的の元素の蛍光X線を測定しておこなうものである。しかし、装置のX線にたいする測定分離能力の限界から、散乱線の強度信号の一部が目的の蛍光X線の強度信号に重なって計数されることがある。このような場合は、たとえ蛍光X線については試料の厚みが十分であっても、散乱線について厚みが不足するときには試料の量の変化から生じる散乱線の強度の変化が分析上の誤差となってしまう問題が避けられない。

すなわち、散乱X線も、試料液の薄い層からの散乱が問題となるが、散乱線は蛍光X線よりも深い部分からの影響がある。例えば、第7図に示すように、7kVの引加速電圧のX線管からの照射X線では、重油中の硫黄の蛍光X線では約0.4mmの厚さの層で飽和するのに対して、散乱線では飽和に要する厚みは約3mm程度に達する。したがって、試料の量が僅かのときには、蛍光X線については必要な深さに見合う試料の厚みがあるけれども、散乱線については厚みが不足するという場

散乱線強度によつて蛍光X線強度を補正する。

また、散乱線強度が検出すべき物質の含有量の関数である場合には、得られた蛍光X線強度から近似的な含有量を求め、逐次補正法によって蛍光X線強度を補正する。

このとき使用する試料容器は、円筒形の容器本体の底面に薄い高分子膜を固着し、上記容器円筒の直径よりも僅かに小さい直径の支持突起を有する分析窓に載置される。

(作用)

この発明においては、蛍光X線だけでなく、その散乱線についても独立に強度を測定し計数する。両X線の測定は同時並行的であっても、順次であってもかまわない。第2図は測定回路の構成を示すブロック図で、2列の波高弁別回路をそれぞれ蛍光X線用と散乱線用とし、同時並行して測定する場合の実施例である。その計数強度をそれぞれ I_{fo} 、 I_{so} とする。

上述のとおり I_{fo} には散乱線の一部が加わっているが、その強度は次のように表すことが出来る。

$$I_{Fo} = I_{Fr} + I_{So} \times K \quad \dots (1)$$

ここで、 I_{Fr} は散乱線の重なりがない場合の蛍光X線の計数強度を、またKは散乱線の重なり率を示す定数で、装置の性能で決まり、実験によって事前に求めておくことができる。

つぎに、試料の厚みが十分ある場合の散乱線の計数強度を I_{ss} とすれば（事前に十分な厚みの試料で実験して知ることができる）、補正後の蛍光X線の計数強度、つまり試料が十分に厚い場合の計数強度である I_F と I_{Fo} 、 I_{So} 、 I_{ss} との関係は次の式で表わすことができる。

$$I_F = I_{Fo} + (I_{ss} - I_{So}) \times K \quad \dots (2)$$

仮に、分析時に試料量が十分であり、散乱線の強度が十分であれば、 $I_{ss} = I_{So}$ となり、結果的に無補正と同じとなる。

より一般的には、重油中の硫黄分の分析のように、散乱線の強度が硫黄分の含有量の関数となっている場合も多い。このような場合には、試料厚さが十分にあったとしても、硫黄分の含有量が分かっていなければ散乱線強度 I_{ss} を決めることが

できない。そして、 I_{ss} が決められなければ、当然のこととして(2)式による補正ができず、正しい硫黄分含有量を知ることができない。したがって、またこれに依存する I_{ss} 自身が決められない。しかし、この矛盾はつぎの逐次補正法の要領で解決することができる。

まず、事前に十分な厚さの試料で含有量と散乱線の強度との関係を実測しておき、2式による補正をおこなわずに得られたX線強度 I_{Fo} を I_F と仮定して近似的な硫黄分含有量を求める。次に、その硫黄分含有量で近似的な散乱線強度 I_{ss} を求め、得られた I_{ss} で先の2式の計算によって補正をおこなう。この計算補正後の I_F からより正確な硫黄分含有量を求める。再び、この補正後の硫黄分含有量からより正確な I_{ss} を求め、それを用いてまた2式の補正をおこなう。この手順を逐次繰返しておこない、その前後の硫黄分含有量の差がある範囲内、例えば1%に達した時点で補正を終了し、その結果を分析値とする。

このとき使用する試料容器は、第3図に示すよ

うに、円筒形の容器本体8の底面に窓材9として薄い高分子膜を固着10したものである。固着法は、接着剤又は溶剤による接着、或いは熔着等固着面から試料液が漏れない方法であればよい。ただし、その膜面は、一般的に蛍光X線分析で要求されるように平らになっていなくともかまわない。

この容器は、試料液を入れることによって、一般には第4図に示すように窓材9は試料液の重みがかかり、下方にたわんで、平面とはならない。この容器は、上記容器円筒8の直径よりも僅かに小さい直径の支持突起12を有する分析窓11に載置される。すると、第5図に示すように、突起12は直接に窓材9を支持することとなる。これにより窓材9は試料容器の荷重によって張力を受け、自然に蛍光X線分析に適當する平らな面を形成する。

(実施例)

直径38mm、肉圧2mmのアルミニウム円筒を高さ20mmに切断して容器本体とし、その底面に窓材として膜厚10μm以下のマイラー膜を試料液

が漏れ出ないように注意深く接着して試料容器を製作した。この容器に約1mlの重油を充填した。その液厚は約1.2mmであり、散乱線の強度が飽和するだけの厚さにはならなかった。

これを約2mmの高さの支持突起を持つ分析窓に載置して下面から7kVの加速電圧のX線を照射し、試料からの波長5.4Åの蛍光X線を検出測定した。このX線強度から硫黄含有量の第1回の近似値を得、逐次補正法によって前回の含有量との差が1%以内になるまで補正計算を繰り返したが、7回の計算によってほぼ収斂した。別に十分な量の試料によって同法で硫黄含有量を測定したが、両者はよい一致を示した。

(発明の効果)

この発明の試料容器は、構成が極めて簡単であり、従来品に比べて大幅に小型化することが出来る。その上、容器外へのしみ出しがなく、試料液の無駄がきわめて少なく済むので、それだけ微量な液でも分析することが可能となった。

その上、散乱線の影響を除くために試料の量を

必要以上に容器に充填しなければならないこともなく、この点からも試料の液量を減らすことができ、それだけ分析できる対象が拡大する。

また、容器の構成が簡単であり、安価に製造できるので、使い捨ても可能となり、測定省力化、効率化、自動化を図る上で極めて大きな効果を奏するものである。

逐次補正法による含有量の補正も、検出信号の処理回路中で容易に行なうことが出来るので、微量の試料による分析を一回のX線照射により、実時間で行なうことができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の微量試料液用蛍光X線分析装置の構成を示す概念図、第2図はその1実施例の検出回路図、第3図はこの発明の試料容器の1実施例の断面図、第4図、第5図はその使用法を示す説明図、第6図は従来の試料容器の断面図、第7図は試料厚みと検出線強度の関係を示すグラフである。

1 : 容器 2 : 照射X線 3 : 蛍光X線

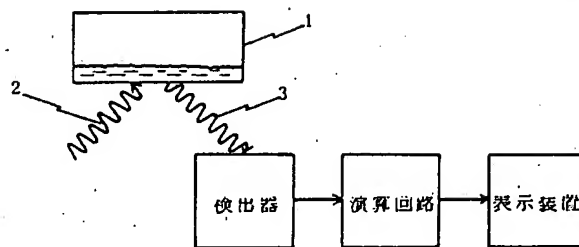
4 : 容器本体 5 : 抑え枠 6 : 高分子膜
7 : Oリング 8 : 円筒形の容器本体
9 : 窓材 10 : 固着部 11 : 分析窓
12 : 支持突起

特許出願人 日本アイ・ティー・エス株式会社

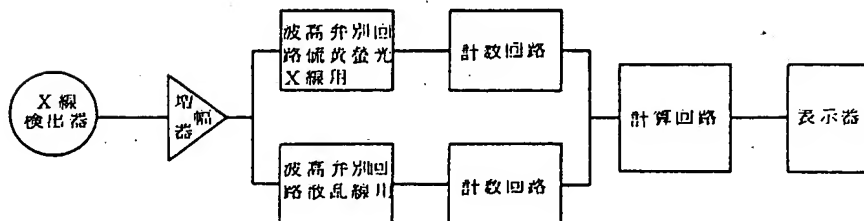
出願人代理人 弁理士 佐藤 文男

(他2名)

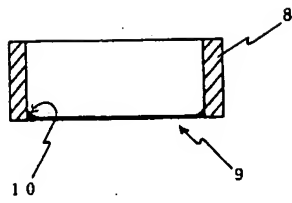
第 1 図



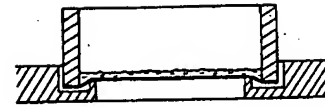
第 2 図



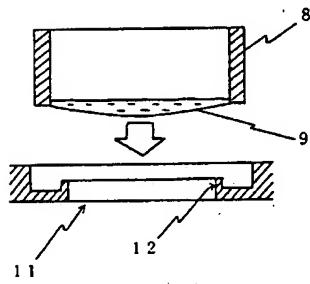
第 3 図



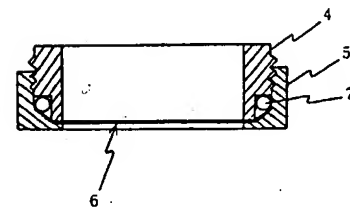
第 5 図



第 4 図



第 6 図



第 7 図

